

## 論文内容の要旨 Abstract of Dissertation

氏 名 Name 菅原 司

本論文では均一なナノ多孔質ポリイミド膜の製法と実用化に関する研究を行った。

第1章では論文の背景について論述する。多孔質膜は製造工程で延伸や抽出により、微細な連通孔を内部に構築する膜で、流体の通液コントロールや物質の固着・吸着などの機能を持っている。多孔質膜は膜の構造とポリマー設計と組み合わせることで、目的の機能を発現させる。ナノサイズの微細孔膜の製法としては、相分離法、延伸開孔法が一般的である。多孔質膜の市場は汎用・安価と高付加価値・少量に分けられ、汎用・安価な用途はポリエチレン多孔質膜の紙おむつのバックシート、高付加価値・少量用途は透湿防水布やフィルターが挙げられる。

本研究の遂行にあたり、私は特に付加価値の高い半導体用フィルターに着目した。半導体製造工程において、不純物はデバイスの信頼性や歩留まりに大きな影響を及ぼす。デバイスの高集積化に伴って、半導体用薬液の純度・清浄度は重要性が増してきており、薬液を濾過する半導体用フィルターの高機能化への開発要望は年々高くなっている。半導体用薬液の中でも、とりわけ高付加価値なフォトレジストの濾過には、高度に制御されたポリアミド(ナイロン)、ポリエチレンフィルターが用いられている。しかし最先端レジストの高度化に伴い、既存フィルターでは濾過の要求特性を満たすことが困難になりつつある。

ポリイミドは高清浄度、溶剤への良好な濡れ性、強固な膜物性を有することから、フォトレジストのフィルター用ポリマーとして有望であるが、現行のポリイミド多孔質膜の製法では微細孔の構造化が困難で、要求特性よりも大孔径、広い孔径分布、低空隙率となっている。そこで私は逆オパール法を応用して工業的に量産可能な、ナノサイズの細孔を有するポリイミド多孔質膜の製法を検討した。

第2章ではスラリー組成の決定および作成プロセスの最適化について記述する。当多孔質膜はスラリー作製工程と、製膜工程から得られる。母材はPMDA(Pyromellitic Dianhydride)とODA(4,4'-Oxydianiline)から成るポリアミック酸、造孔剤として平均粒径が300nmで粒径分布の狭いシリカ微粒子、そこにシリカ微粒子の分散に有効な分散剤を添加することで、シリカ微粒子が均一に分散している原料スラリーが得られた。高沸点かつ高表面張力の溶剤であるGBL( $\gamma$ -butyrolactone)を加えたことにより、揮発性と表面張力をコントロールし、良好な乾燥膜の基材剥離性を獲得した。

第3章では製膜工程の確立を行う。塗工工程では、膜厚とアプリケーションの隙間であるGAPの相関が見られた。乾燥工程は温風乾燥機の温度が90℃、乾燥時間5minの条件において基材から乾燥膜を良好に剥離できた。イミド化は焼成条件を400℃-15minに設定した。フッ酸水溶液によるシリカエッチングの処理可能量を確認し、10% フッ酸水溶液100gで、23℃において10minでシリカ微粒子4.272gを処理できることが分かった。フッ酸エッチング後の膜表面の開口と、連通孔の均一化には、アルカリ溶液によるウェットエッチングであるケミカルエッチングが有効であった。

第4章では多孔構造による膜の物性変化解明と電気特性からの構造解析を行う。膜の空隙率を変更することで透気度と細孔径が変化し、最密構造に近づくほど膜強度・伸度が低下した。孔径が大きくなるにつれ透気度が速く、細孔径は大きくなったが、膜強度・伸度に相関は見られなかった。シリカ微粒子の粒子径と、ガス吸着法で得られた膜の比表面積は、強い相関性があることが明らかになった。ポリイミド多孔質膜は、一般的な酸水溶液と半導体に用いられる有機溶剤に高い耐性を示し、500℃を越える耐熱性を有することが分かった。膜の電気特性を調べることで溶液の浸透挙動を観察することが可能かつ、ポリマー分子の構造解析の可能性も示唆された。

第5章ではナノ多孔質ポリイミド膜の半導体フィルターへの適用検討を図る。ポリイミド多孔質膜のフォトポリマーフィルターとしての性能を実験的に調査し、高極性ポリマーの高分子量体が選択的に膜に捕捉できることが確認された。膜の孔径と比表面積の濾過への影響を確認したところ、孔径が小さいほうが同一比表面積において濾過効果が高いことが明らかになった。ポリイミド多孔質膜による濾過は、フォトレジストモデルポリマーの経時によるディフェクト増加を抑制していた。実験の結果から、ポリイミド多孔質膜のフィルターメカニズムは吸着効果であると推定され、独特な3次元均一多孔構造が濾液の流路を複雑にして補足効果を向上させる可能性を見出した。

本研究の成果であるナノサイズの微細孔と、吸着能を有するポリイミド多孔質膜は、逆オパール構造の応用により工業的に量産可能であり、半導体向けフィルターとして優れたメンブレンとなる可能性を示した。